

Rep. Fac. Sci. Engrg.  
Saga Univ.  
31-2 (2002)

Reports of the Faculty of Science and Engineering,  
Saga University, Vol. 31, No.2, 2002

## P 型透明半導体 $\text{CuAlO}_2$ のオゾンセンシング特性

高橋敦之\*・谷口浩二\*・鄭旭光\*\*\*・鈴木守夫\*\*・劉芸\*\*\*・徐超男\*\*\*

### Detection of ozone gas by p-type transparent semiconductor $\text{CuAlO}_2$

By

A.TAKAHASHI, K.TANIGUCHI, X.G.ZHENG, M.SUZUKI, Y.LIU and C.N. XU

**Abstract:** Ozone gas is widely used for deodorization and sterilization, etc. Because it is hazardous to human bodies, sensors for ozone gas are required in these applications. We have found that  $\text{CuAlO}_2$ , which is a newly discovered transparent p-type semiconductor, shows selective and reversible response to ozone gas in its electrical resistivity. By now all existing commercial semiconductor ozone sensors are of n-type. This work shows that a low-price p-type and transparent ozone sensor can be developed.

**Key Words:** Ozone sensor, Transparent semiconductor, P-type.

#### 1. はじめに

最近  $\text{CuAlO}_2$  は初めての P 型透明酸化物半導体として発見され、これにより既存の N 型透明半導体  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  との透明 P - N 接合が原理的に可能になり、ディスプレイや、太陽電池、タッチパネル等への応用が期待されている<sup>(1)-(3)</sup>。我々は  $\text{CuAlO}_2$  の電気抵抗が室温を含む広い温度範囲においてオゾンに対して敏感に反応することを見出し、この応答は可逆性と選択性を持ち、 $\text{CuAlO}_2$  がオゾンセンシング材料のポテンシャルを有していることを発見した。

オゾン ( $\text{O}_3$ ) は強い酸化力を持ち、殺菌や脱臭、漂白などの用途で頻繁に利用されている。しかしその強酸化性から、高濃度では周辺機器の劣化、更には人体への悪影響も懸念される。よってオゾンを検知するためのセンサは必要不可欠である。現在、オゾンセンサには様々な種類があるが、その中でも比較的安価でコンパクトな物として実用的な半導体を素子としたガスセンサがある。N 型半導体 ( $\text{In}_2\text{O}_3$  や  $\text{SnO}_2$ ) を素子としたものが現在の主流であるが、オゾンのような酸化性ガスは N 型半導体よりも P 型半導体に吸着量が多いと考えられ、本質的に P 型半導体を素子とした物がオゾンセンサに適していると思われる。また、市販の半導体ガスセンサは一般に

高温で安定的に作動するため消費電力が大きく、省電力化が要求されている。 $\text{CuAlO}_2$  が室温付近でオゾンに応答するため、省電力化の面において有利である。さらに P 型であるため、透明 P-N 接合センサや他の機能と複合化されたハイブリッドデバイスが期待できる。

本論文は  $\text{CuAlO}_2$  のオゾンに対する応答性を報告し、オゾンセンシング材料としての可能性を検証する。さらにセンシング特性の向上を目指した実験結果を報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 試料作製

焼結体及び薄膜試料をそれぞれ下記のプロセスによって作製した。

- I. 焼結体： $\text{Al}_2\text{O}_3$ （純度 99.99%）と  $\text{Cu}_2\text{O}$ （99.9%）を 1：1 のモル比で混合し、Ar 雰囲気中で 1100 の温度で 4 日間仮焼した後、ペレット状に成形し 1100 で 2 日間焼結した。なお、一部試料には仮焼の段階で不純物を添加した。
- II. 薄膜：Al 及び Cu の硝酸塩をモル比 Al:Cu=1:1 の割合で溶液中において混合し、アルミナ、マグネシアなどの絶縁基板状に塗って膜を形成し、空気又は酸素雰囲気中で 700 - 1100 において数回繰り返し熱処理し、膜厚 0.15 - 0.6  $\mu\text{m}$  の  $\text{CuAlO}_2$  膜を得た。

平成 14 年 11 月 1 日受理

Corresponding author, zheng@cc.saga-u.ac.jp

\*工学系研究科物理科学専攻

\*\*理工学部物理科学科

\*\*\*産総研九州センター

©佐賀大学理工学部

## 2-2 応答測定

上記の試料から測定サンプルを切り出し、それに白金線を白金ペースト又は銀ペーストで電極付けし、サンプルをセットしたガラス管中に所定濃度の被検ガスを 50ml/min.の流量で流しながら検知特性を定電流 2 端子法による電気抵抗の応答で評価した。オゾンガスは市販のオゾン発生器（三菱オゾンナイザーOS-1N）によって発生し、オゾン濃度を放電電圧を変化させることで調節した。測定中、サンプル室の温度を管状電気炉又はマイクロサーキュレータによって一定に保った。図 1 のようなシステムで応答の可逆性、被検ガスの選択性、感度などを詳細に調べた。

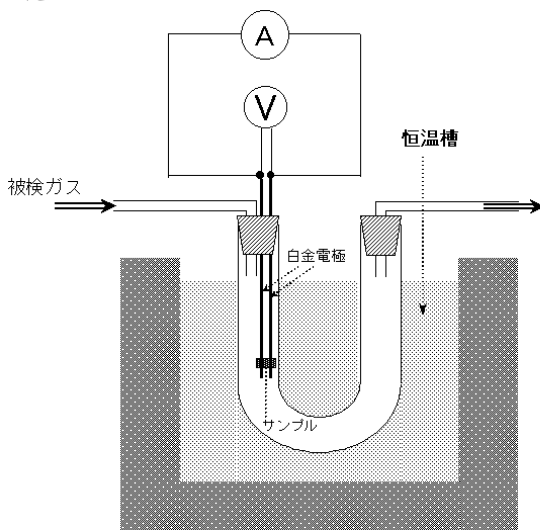


図 1 ガス検知システム

## 3. 結果及び考察

図 2 に無添加の焼結体の X 線回折強度パターンを示

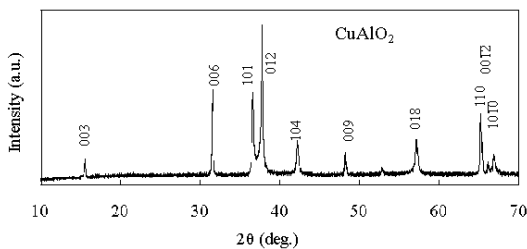


図 2 XRD 測定結果

す。文献に報告された構造と一致しており、 $\text{CuAlO}_2$  の純相が得られている。

図 3 に 323K での焼結体  $\text{CuAlO}_2$  のオゾンに対する選択的応答特性を示す（オゾン濃度 = 6%，以降明記しない場合はすべて同濃度）。図 3a は 1 時間ごとにオゾン - 酸素 - オゾン...とガスを切り換えた場合の抵抗率の変化を示し、オゾンガスとの接触によって抵抗率が急激に減少し、更に酸素ガス中で急速に回復していることが見て取れる。これは強酸化性オゾンの吸・脱着による P 型半導体表面への正孔濃度の増減で説明できる。一方、酸素 - アルゴン - 酸素...の雰囲気変化にはまったく反応しない（図 3b）。多くの物質はオゾンに酸化されるが、 $\text{CuAlO}_2$  のようにオゾンの吸・脱着に対して可逆的に応答することは稀であり、センサの基本性能を満たしている。さらに酸化性ガスである酸素との選択性があることは、大気中での安定的使用を保証する。

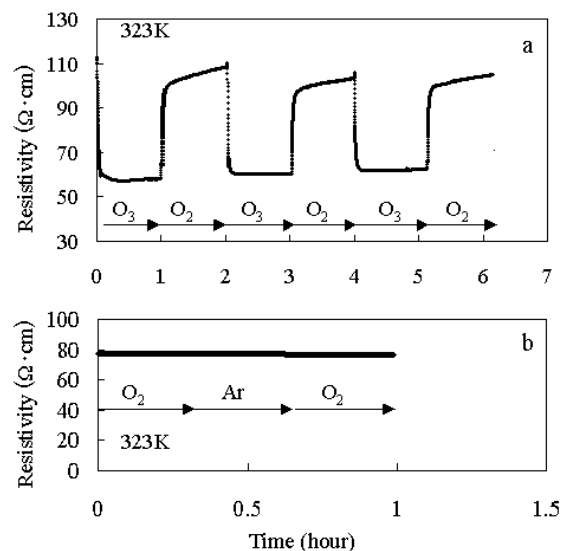


図 3  $\text{CuAlO}_2$  焼結体のオゾン応答特性 (323K)

同様な実験を  $\text{CuAlO}_2$  膜においても行なった。焼結体に較べて酸素中での回復が速くなっていることが分かる。これは薄膜であるゆえ、バルクよりガスの拡散時間が短くなったためと思われる。また、抵抗の変化率（感度）は 0.45im 前後で最大になっていることは見て取れる。これは膜厚の異なる膜の結晶性（均一性）の違いと関係していることが確かめられている。

市販の半導体ガスセンサの多く高温で作動するが、低温で作動するセンサは省エネの視点から求められる。図 5 に 300K - 450K での  $\text{CuAlO}_2$  焼結体の応答特性を示す。 $\text{CuAlO}_2$  は室温付近でもオゾン検知が可能であることが分かる。これは実用化の場合は大き

P 型透明半導体  $\text{CuAlO}_2$  のオゾンセンシング特性

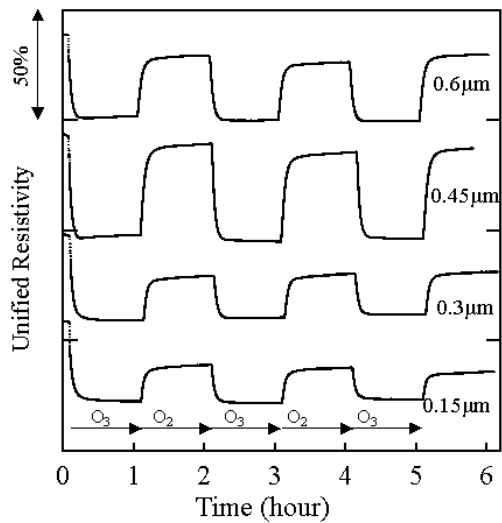


図4  $\text{CuAlO}_2$  膜のオゾン応答特性 (323K)

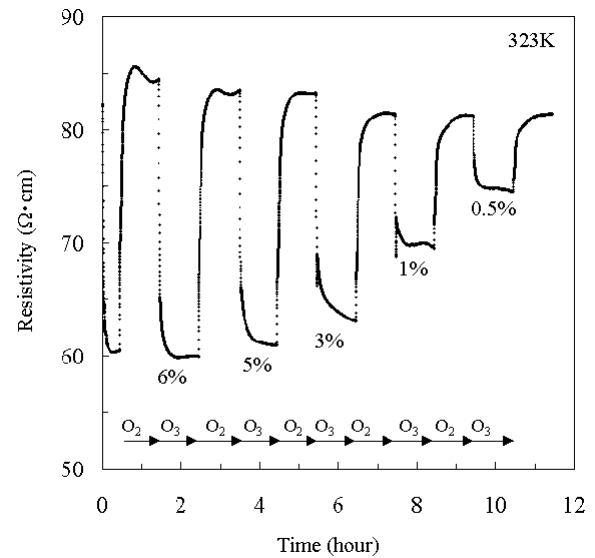


図6  $\text{CuAlO}_2$  焼結体のオゾン濃度応答特性

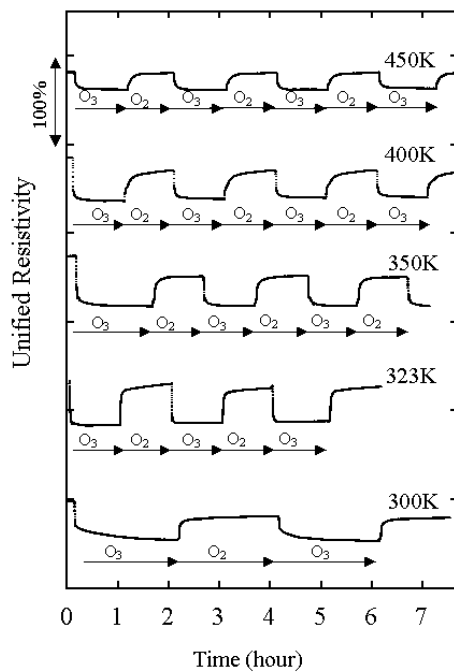


図5  $\text{CuAlO}_2$  焼結体のオゾン応答の温度依存性

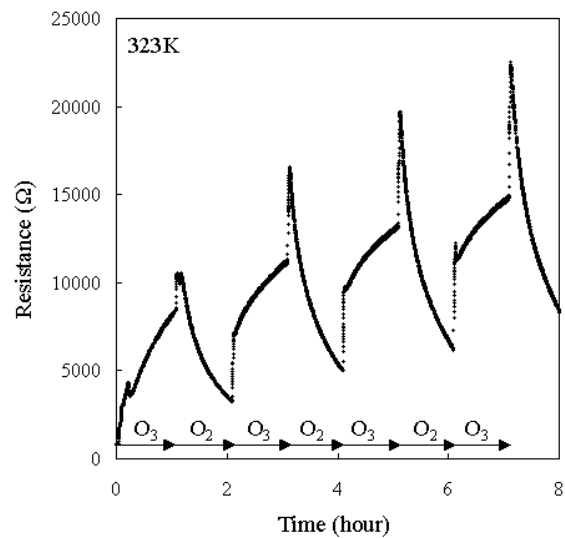


図7 代表的なオゾンセンサの母体材料  $\text{In}_2\text{O}_3$  の応答特性

なメリットとなる。

多くの応用には微量のオゾンが使用される．低濃度のオゾンの検出は実用センサとして必要である． $\text{CuAlO}_2$  の検出限界を、オゾン濃度を变化させて調べた(図6)．測定結果から比較的に低濃度のオゾンに対しても検出できることが分かる．残念ながら現有のオゾン発生装置ではより低濃度のオゾンガスの発生が不可能であった．

図3-6は $\text{CuAlO}_2$ がオゾンセンシング材料の基本

特性を有していることを示している．実用材料として検出下限に直結する感度が大変重要である．無添加の $\text{CuAlO}_2$ は充分な感度を持つとは言えない．しかし、ガスセンサは通常添加物効果によって必要な感度を確保する．従って $\text{CuAlO}_2$ がセンサ材料としてのポテンシャルを有しているか否かは市販センサの母体材料との比較によって推察できる．現在広く使用される $\text{In}_2\text{O}_3$ (無添加)焼結体の応答特性を比較に図7に示す．同じく無添加の場合は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ は

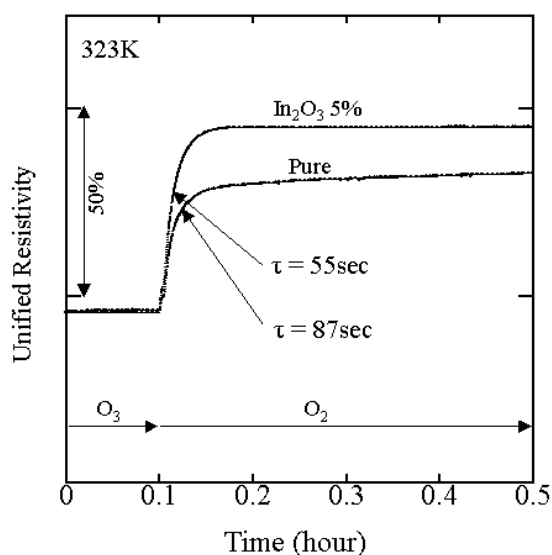


図8 CuAlO<sub>2</sub>における添加物効果

CuAlO<sub>2</sub>と比べて、感度が同程度であるが、可逆性と安定性が劣っていることは見て取れる。

CuAlO<sub>2</sub>において添加物効果で感度向上の可能性について、種々の不純物を仮焼きの段階で添加してみた。その結果、CuAlO<sub>2</sub>にIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をモル比5%添加した焼結体では、感度と反応時間が共に向上した(図8)。なお、作製はすべて機械的混入と固相反応を用いて成されたため、表面への均一分散は達成されていないと思われる。そのため、感度の増加は小幅に止まったと考えている。溶液法等による均一添加の実現は今後の課題として残った。

#### 4. ま と め

CuAlO<sub>2</sub>の電気抵抗が室温を含む広い温度範囲においてオゾンに対して可逆的且つ選択的に応答し、CuAlO<sub>2</sub>がオゾンセンシング材料のポテンシャルを有していると結論できる。CuAlO<sub>2</sub>が低温でオゾンに安定的に応答するため、省電力化の面において有利である。酸化性ガスである酸素との選択性があることは、大気中での安定的使用を保証する。さらにP型であるため、透明P-N接合センサや他の機能と複合化されたハイブリッド新規機能デバイスが期待できる。実用材料としての基本センシング特性の向上は今後の研究で達成していきたい。

#### 謝 辞

本研究は佐賀大学-産総研九州センター連携大学院の共同研究助成を受けている。

#### 参 考 文 献

- (1) H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, *J. Appl. Phys.* **88** 4159 (2000)
- (2) M. S. Lee, T. Y. Kim, D. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **79** 2028 (2001)
- (3) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature* **389** 939 (1997)